

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2021030901

陶秋瑾, 沈钰馨, 李国进, 等. 船员苯系物暴露职业健康风险评估—基于被动监测实船案例[J]. 环境化学, 2021, 40(8): 2345-2354.

TAO Qiujin, SHEN Yuxin, LI Guojin, et al. Occupational health risk assessment of seafarers exposed to BTEX—based on passive monitoring of an actual ship case[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (8): 2345-2354.

## 船员苯系物暴露职业健康风险评估—基于被动监测实船案例

陶秋瑾<sup>1</sup> 沈钰馨<sup>1</sup> 李国进<sup>2</sup> 王宝鹏<sup>1</sup> 刘辉<sup>1</sup>  
段奎全<sup>1</sup> 张泽忠<sup>1</sup> 李清波<sup>1\*</sup>

(1. 大连海事大学 环境科学与工程学院, 大连, 116026; 2. 大连海事大学 国有资产管理处, 大连, 116026)

**摘要** 利用TD管(Thermal desorption tube)采集了某实习船出访活动期间舱室内外的空气样品,使用全自动热解析系统TD-GC/MSD分析了样品中苯、甲苯、间,对二甲苯、1,3,5-三甲基苯、乙基苯和苯乙烯等6种苯系物的浓度,并采用美国环保署(US EPA)健康风险评估模型对甲板部及轮机部船员进行了职业健康风险评估.结果表明,航行及停泊期间主机舱苯系物的平均浓度均最高,分别为71.47  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和422.74  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ,航行期间6种苯系物占比大小依次为苯(43%)、甲苯(26%)、1,3,5-三甲基苯(13%)、间,对二甲苯(8%)、乙基苯(9%)和苯乙烯(1%);停泊期间大小依次为乙基苯(29%)、间,对二甲苯(26%)、1,3,5-三甲基苯(25%)、甲苯(14%)、苯(5%)和苯乙烯(1%).停泊期间,各监测点位(除驾驶台外)苯系物总浓度为航行期间的5倍.对船员的健康风险评估结果表明,甲板部和轮机部船员职业环境中危险商值(HQ)小于1,表明其职业环境中苯、甲苯、间,对二甲苯、乙基苯和苯乙烯的暴露对其不存在显著的非致癌风险;通过对其职业环境中苯和乙基苯的致癌风险值分析,表明甲板部与轮机部船员职业环境中的苯及乙基苯存在潜在的致癌风险.

**关键词** 苯系物, 被动采样, 职业环境, 船员健康风险.

## Occupational health risk assessment of seafarers exposed to BTEX—based on passive monitoring of an actual ship case

TAO Qiujin<sup>1</sup> SHEN Yuxin<sup>1</sup> LI Guojin<sup>2</sup> WANG Baopeng<sup>1</sup> LIU Hui<sup>1</sup>  
DUAN Kuiquan<sup>1</sup> ZHANG Zezhong<sup>1</sup> LI Qingbo<sup>1\*</sup>

(1. Environmental Science and Engineering College, Dalian Maritime University, Dalian, 116026, China;  
2. State-owned Assets Management Office, Dalian Maritime University, Dalian, 116026, China)

**Abstract** TD tube (Thermal desorption tube) were used to collect air samples on a training vessel during navigation and berthing. The concentration levels of six BTEX, benzene, toluene, m-xylene, 1,3,5-trimethylbenzene, ethylbenzene and styrene in the samples were analyzed using TD/GC-MSD, and the health risk assessment model of US EPA was used to assess the occupational health risks for deck department seafarers and engine department seafarers. The results showed that the concentration of BTEX in the main engine room during the navigation and berthing was both the highest with the concentration of 71.47  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 422.74  $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively. During navigation, the rank of six individual BTEX fraction was listed as follows: benzene (43%), toluene (26%), 1,3,5-trimethylbenzene (13%), m, p-xylene (8%), ethylbenzene (9%) and styrene (1%), while during berthing, the rank was: ethylbenzene (29%), m, p-xylene (26%), 1,3,5-trimethylbenzene (25%),

2021年3月9日收稿(Received: March 9, 2021).

\* 通讯联系人 Corresponding author, Tel: 13889527201, E-mail: drliqb@163.com

toluene (14%)、benzene (5%) and styrene (1%). The total concentration of BTEX at all monitoring points (except the bridge) during berthing was 5 times of that during navigation. According to seafarers' health risk assessment, the hazard quotient (HQ) in deck department and engine department occupation environment was less than 1, indicating that BTEX in occupational environment has no significant non-carcinogenic risk to deck department seafarers and engine department seafarers, while there is a potential carcinogenic risk of benzene and ethylbenzene in the occupational environment of seafarers in the deck department and the engine department.

**Keywords** BTEX, passive sampling, occupational environment, seafarer health risk.

公众日益关注交通运输和建筑物中的室内空气质量. 研究报道, 乘坐私家车、公共汽车、地铁和飞机的人群可能暴露在更高的污染物浓度下<sup>[1-4]</sup>. 由于船舶不如其他运输方式普及, 其舱室内空气污染水平的研究也较少<sup>[5]</sup>. 然而, 研究表明船员健康风险相对较高<sup>[6]</sup>, 舱室内的工作环境对船员身体健康的影响不容忽视<sup>[7]</sup>. 舰艇封闭舱室环境中污染源众多, 如人体代谢产物产生的氨、甲酸、尿酸、醛、甲硫醇、挥发性胺等有害物质; 烹饪产生的大量丙烯醛、含氧化合物和气溶胶等; 非金属材料如油漆、塑料、橡胶、燃料、润滑油、粘合剂等产生的大量烷烃、烯烃、卤代烃、芳香烃、含氧化合物、含硫化合物、气溶胶等多种有害物质<sup>[8]</sup>. 挥发性有机化合物 (volatile organic compounds, VOCs), 作为舱室内重要的污染物<sup>[9]</sup>, 在室温下很容易蒸发, 并通过呼吸途径进入到人体内<sup>[10-12]</sup>. 美国环保署将苯系物列为优先控制的污染物. 此外, 长期暴露于环境空气中的苯系物下不仅会刺激人体皮肤和粘膜<sup>[13]</sup>, 还会引起呼吸系统, 造血系统和神经系统的慢性和急性病变<sup>[14-16]</sup>. 国际癌症研究机构 (IARC) 已证实, 苯是一类致癌物质, 长期暴露在高浓度苯的环境空气中会增加人类患癌症的风险, 并可能导致白血病和淋巴疾病<sup>[17-20]</sup>.

空气中的苯系物可通过主动或被动采样器采集. 被动空气采样器使用的吸附剂包括浸渍聚氨酯泡沫 (SIP)<sup>[21-22]</sup>、聚氨酯泡沫 (PUF)<sup>[23]</sup>、聚苯乙烯-二乙烯基苯共聚树脂 (XAD)<sup>[24]</sup> 和 Tenax<sup>[25-26]</sup>. 相比于主动采样, 被动采样不需要外接电源, 可以灵活设置采样地点, 适合各类现场监测, 另外主动采样器的气泵会造成噪声污染<sup>[27]</sup>. 被动采样周期可长达数月, 并且不存在样品穿透等问题<sup>[27]</sup>. 近年来已有研究使用 TD 管作为被动采样器来采集空气中 VOCs<sup>[28]</sup>. 其优点是样品制备不需要溶剂萃取, 可直接在气相色谱上机检测, 从而降低了中间程序导致样品污染的风险<sup>[27]</sup>.

方晶晶等<sup>[8]</sup>使用 Tedlar 采气袋在舰艇舱室封闭环境中检测了 27 种 VOCs. 张锦岚等<sup>[29]</sup>使用主动采样方法通过 Tenax-TA 采样管对舰船舱室内以苯、甲苯、乙基苯和二甲苯 (BTEX) 为代表的 VOCs 释放速率进行研究. Kim 等<sup>[5]</sup>使用主动采样方法 (Tenax-TA) 监测了两艘新船舱室中 VOCs 浓度. 本研究使用被动采样方法, 即通过内含 Tenax-TA 吸附剂的 TD 管采集了某实习船舱室内外空气中苯系物样品, 分析了样品浓度水平、组分特征, 并评估了苯系物对船员的潜在健康风险, 可为舱室空气污染治理提供理论依据.

## 1 材料与方法 (Materials and methods)

### 1.1 材料与仪器

**材料:** 苯系物标准溶液 ( $2000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) 购自上海安谱实验科技股份有限公司; 甲醇 (纯度 > 99.9%) 购自美国 Sigma-Aldrich 公司. TD 管购自英国玛珂思公司 (Marks, UK), 内含吸附剂 Tenax TA 60/80 (200 mg), TD 管长度为 89 mm, 外径为 6.5 mm, 内径为 5.0 mm (图 1).

**仪器:** 热脱附老化仪 (TC-20, Marks, UK), 热脱附进样器 (UNITY2, Marks, UK) 和气相色谱-质谱联用仪 (7890A-5975C, Agilent Technologies, USA).



图 1 TD 管

Fig.1 TD tube

## 1.2 样品采集

在某实习船出访活动期间 (2016.4.17—5.19), 利用 TD 管采集了船舶舱室外游步甲板前侧、游步甲板后侧和罗经甲板及舱室内驾驶台、主机舱、辅机舱和船员室的空气样品, 共采集了 54 个样品. TD 管一端为黄铜帽, 另一端为扩散帽 (采样端), 将 TD 管固定放置在距地面高度 1.5—2.0 m 处, 采样端朝下, 并远离门窗, 采样结束时, TD 管采样端用黄铜帽拧紧并放置在铝箔袋中封存, 保存在 4 ℃ 的冰箱中, 船舶航迹 (<http://www.shipxy.com/>) 见图 2, 采样信息详见表 1.

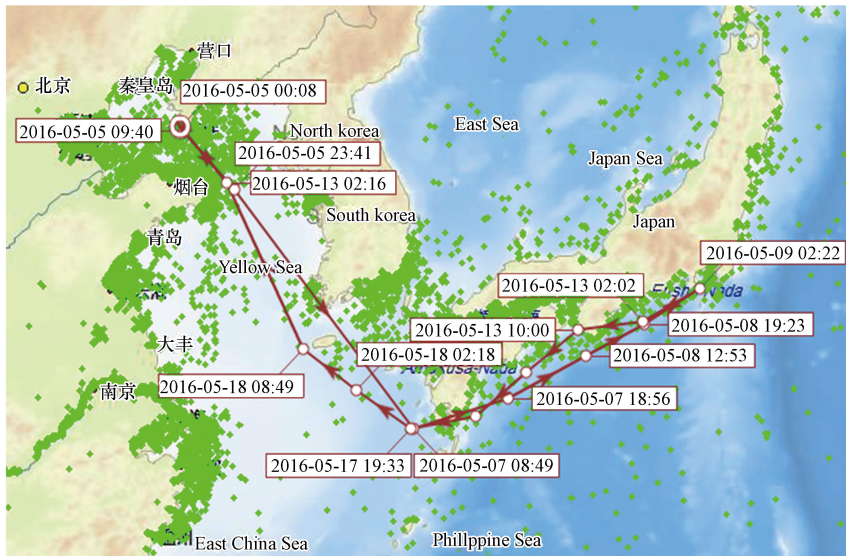


图 2 船舶航迹

Fig.2 Shipping cruise

表 1 采样信息表

Table 1 Sampling information

工况(位置) Working condition(Location)	时间 Period	采样点位(样本数) Monitoring sites (samples)
	2016.5.5—2016.5.6	辅机舱(1), 主机舱(1)
	2016.5.5—2016.5.9	船员室(1), 罗经甲板(1), 游步甲板前侧(1), 游步甲板后侧(1)
航行(大连—横滨)	2016.5.6—2016.5.7	主机舱(1), 辅机舱(1)
	2016.5.7—2016.5.8	主机舱(1), 辅机舱(1)
	2016.5.8—2016.5.9	主机舱(1), 辅机舱(1)
停泊(横滨)	2016.5.9—2016.5.12	船员室(1), 罗经甲板(1), 游步甲板前侧(1), 游步甲板后侧(1)
航行(横滨—神户)	2016.5.12—2016.5.13	船员室(1), 主机舱(1), 辅机舱(1), 罗经甲板(1), 游步甲板前侧(1), 游步甲板后侧(1)
停泊(神户)	2016.5.13—2016.5.16	船员室(1), 罗经甲板(1), 游步甲板前侧(1), 游步甲板后侧(1)
	2016.5.16—2016.5.17	主机舱(1), 辅机舱(1)
航行(神户—大连)	2016.5.17—2016.5.18	主机舱(1), 辅机舱(1)
	2016.5.16—2016.5.19	船员室(1), 罗经甲板(1), 游步甲板前侧(1), 游步甲板后侧(1)
	2016.4.17—2016.4.24	船员室(8), 主机舱(1), 辅机舱(1), 罗经甲板(2), 驾驶甲板(2), 游步甲板后侧(2)
停泊(大连港)	2016.4.17—2016.4.18	主机舱(1), 辅机舱(1)
	2016.4.18—2016.4.21	主机舱(1), 辅机舱(1)

## 1.3 样品分析

热脱附条件: 氦气为载气, 将 TD 管安装到热脱附进样器上, 以  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$  的速率吹扫 1 min. 初级解析 10 min, 解析温度  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ , 冷阱温度  $10 \text{ }^\circ\text{C}$ , 氦气流速  $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ; 二级解析 3 min, 冷阱温度  $310 \text{ }^\circ\text{C}$ , 氦气流速  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 分流比为 5 : 1.

气相色谱条件: 选用 DB-VRX 毛细管柱 (60 m × 0.25 mm, 1.4 m), 进样口温度为 200 °C, 不分流模式, 进样速率 1.0 mL·min<sup>-1</sup>. 柱箱升温程序从 40 °C 开始, 保持 10 min, 然后以 10 °C·min<sup>-1</sup> 升到 190 °C 保持 2 min, 然后以 6 °C·min<sup>-1</sup> 升到 225 °C 保持 3 min.

质谱条件: 离子源温度 230 °C, 四极杆温度 150 °C, 采用电子撞击电离选择离子模式 (SIM) 进行定量, 溶剂延迟时间 9.5 min.

将标准品稀释至 6 个浓度梯度 (0.08 μg·mL<sup>-1</sup> 至 25 μg·mL<sup>-1</sup> 之间) 进行曲线校正. 根据色谱图的积分面积, 计算出各苯系物的校正函数.

样品浓度:

$$C = \frac{m \times 10^6}{R \times t} \quad (1)$$

式中,  $C$ , 样品浓度 (μg·m<sup>-3</sup>);  $m$ , 校准曲线中苯系物质量 (μg);  $R$ , 苯系物被动采样吸收速率 (mL·min<sup>-1</sup>)<sup>[27, 30]</sup>;  $t$ , 采样时间 (min).

#### 1.4 质量保证和质量控制 (QA/QC)

TD 管在采样前使用热脱附管老化仪 (TC-20, Marks, UK) 在 335 °C 下老化 30 min, 载气为高纯氮气 (99.999%), 流速为 90 mL·min<sup>-1</sup>. 老化结束后 TD 管两端用黄铜帽密封, 并保存在 4 °C 的冰箱备用. 在样品采集、处理、测试过程中, 实验员全程佩戴橡胶手套以免污染样品. 每批样品测试前分别设置样品空白和溶剂空白, 以检查背景污染. 每批现场空白样品中会检测到的个别目标化合物, 但其含量均低于相应样品含量的 10%. 最终浓度为测量值减去现场空白值. 目标物的方法检出限 (LOD) 和方法定量限 (LOQ) 分别通过多次测量低浓度标准溶液的 3 倍和 10 倍信噪比 (S/N) 计算得到 (表 2)<sup>[31]</sup>, 本研究各个苯系物的 LOD 为 0.18 μg·L<sup>-1</sup> 至 1.37 μg·L<sup>-1</sup>, LOQ 为 0.60 μg·L<sup>-1</sup> 至 4.58 μg·L<sup>-1</sup>.

表 2 苯系物的信噪比 (S/N)、检出限 (LOD) 和定量限 (LOQ)

Table 2 Signal to noise ratio (S/N) and limit of detection (LOD) and quantification (LOQ) for individual BTEX

苯系物 BTEX	信噪比 S/N	LOD/(μg·L <sup>-1</sup> )	LOQ/(μg·L <sup>-1</sup> )
苯	174.8	1.37	4.58
甲苯	179.6	1.34	4.45
乙基苯	760.2	0.32	1.05
苯乙烯	314.5	0.76	2.54
间, 对二甲苯	1335.2	0.18	0.60
1,3,5-三甲苯	193.5	1.24	4.13

#### 1.5 健康风险评估

健康风险评估方法为 EPA-540-R-070-002 (USEPA 2009)<sup>[32]</sup>.

(1) 非致癌风险:

慢性和亚慢性暴露浓度 (EC):

$$EC = (CA \times ET \times EF \times ED) / AT \quad (2)$$

非致癌风险危险商值 (HQ):

$$HQ_i = \frac{EC_i}{RfC_i} \quad (3)$$

危害指数 (HI):

$$HI = \sum HQ_1 + HQ_2 + HQ_3 + \dots + HQ_n \quad (4)$$

(2) 致癌风险

$$Risk = EC \times UR \quad (5)$$

式中,  $CA$  为暴露浓度 (μg·m<sup>-3</sup>);  $ET$  为暴露浓度时间 (h·d<sup>-1</sup>);  $EF$  为暴露频率 (d·a<sup>-1</sup>);  $ED$  为暴露工龄 (a),



本研究取 30 年; AT 为平均时间 (h); 非致癌风险中取值为  $ED \times 365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1} \times 24 \text{ h} \cdot \text{d}^{-1}$ , 致癌风险中取值为期望寿命 (70 a)  $\times 365 \text{ d} \cdot \text{a}^{-1} \times 24 \text{ h} \cdot \text{d}^{-1}$ ; RfC(参考浓度) 值取自 US EPA 综合风险信息系统 (IRIS)<sup>[33]</sup>; 苯的毒性值 (IUR) 最大值为  $6 \times 10^{-6} \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 取自 WHO<sup>[34]</sup>. 乙苯 IUR 值为  $2.5 \times 10^{-6} \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ , 取自加州环境保护局环境健康危害评估办公室 (OEHHA)<sup>[35]</sup>. HI 的阈值为 1.0, HI > 1 表明环境浓度具有显著的非致癌效应<sup>[36-37]</sup>. 当  $\text{Risk} \geq 1 \times 10^{-6}$  时, 认为污染物对人体有致癌风险<sup>[38-39]</sup>.

## 2 结果与讨论 (Results and discussion)

### 2.1 苯系物浓度水平

航行期间: 各监测点位的浓度水平 ( $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ ) 为主机舱 (71.47) > 辅机舱 (40.88) > 船员室 (33.85) > 游步甲板后侧 (26.18) > 游步甲板前侧 (25.82) > 罗经甲板 (9.84) (图 3 和表 3). 辅机舱的主要组分为 1,3,5-三甲基苯 (26%) 和苯 (26%), 其次为甲苯 (20%); 主机舱的主要组分为苯 (43%), 其次为甲苯 (26%) 和 1,3,5-三甲基苯 (13%); 船员室、游步甲板前侧、游步甲板后侧及罗经甲板的主要组分为苯、甲苯及 1,3,5-三甲基苯, 占比之和均 > 72%; 苯乙烯在所有监测点位中占比均低于 1% (见图 4).

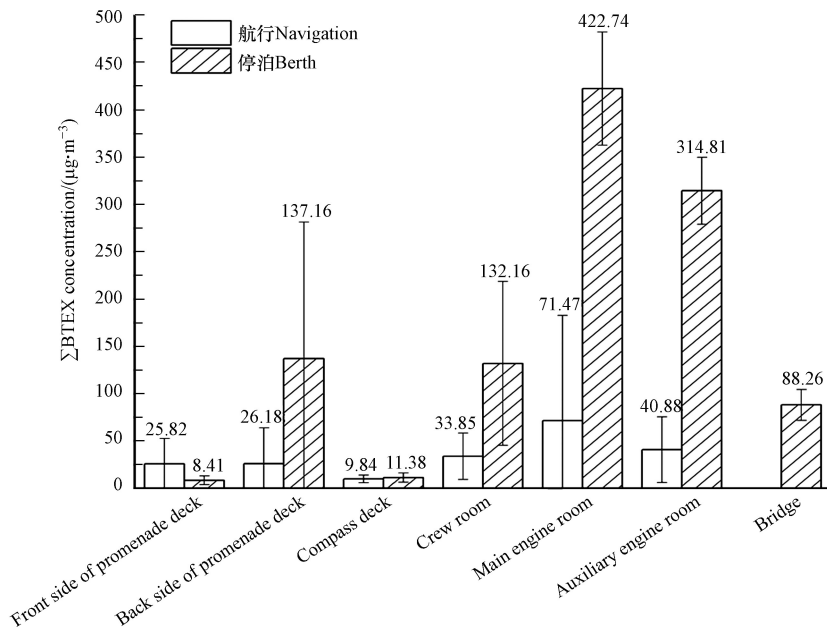


图 3 各监测点环境空气苯系物浓度

Fig.3 Concentrations of BTEX in ambient air at ship monitoring sites

表 3 各监测点苯系物浓度水平 (单位:  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )

Table 3 Concentrations of BTEX at ship monitoring sites (unit:  $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ )

工况 Working condition	监测点 Monitoring sites	苯 Benzene	甲苯 Toluene	乙基苯 Ethylbenzene	间,对二甲苯 M,p-xylene	1,3,5-三甲基苯 1,3,5- trimethylbenzene	苯乙烯 Styrene	Σ苯系物 ΣBTEX
航行(n=26)	游步甲板前侧(n=3)	4.56±3.29	5.27±4.48	3.19±3.41	2.55±2.76	10.05±14.15	0.20±0.15	25.82±26.87
	游步甲板后侧(n=3)	10.96±15.40	5.55±8.44	2.69±4.10	2.55±3.92	4.10±5.63	0.32±0.48	26.18±37.95
	罗经甲板(n=3)	2.10±0.82	2.21±1.21	1.31±1.37	1.31±1.34	2.83±1.97	0.08±0.02	9.84±4
	船员室(n=3)	5.76±2.75	12.48±15.52	4.07±2.96	3.84±2.74	7.46±4.35	0.24±0.18	33.85±24.55
	主机舱(n=7)	30.66±54.74	18.79±33.11	6.12±7.67	5.56±6.64	9.34±8.37	0.98±1.88	71.47±111.39
	辅机舱(n=7)	10.78±8.13	8.05±5.53	6±7.78	5.31±6.36	10.52±10.18	0.22±0.23	40.88±34.73
停泊(n=28)	游步甲板前侧(n=2)	2.37±1.49	2±1.88	1.08±1.22	1.11±1.24	1.78±1.87	0.06±0	8.41±4.72
	游步甲板后侧(n=4)	3.06±1.37	2.49±0.77	47.09±52.36	32.68±35.47	51.62±55.98	0.22±0.07	137.16±144.45
	罗经甲板(n=4)	2.78±2.72	3.06±1.82	1.94±0.97	1.80±0.94	1.69±0.59	0.11±0.07	11.38±4.81

续表 3

工况 Working condition	监测点 Monitoring sites	苯 Benzene	甲苯 Toluene	乙基苯 Ethylbenzene	间,对二甲苯 M,p-xylene	1,3,5-三甲苯 1,3,5- trimethylbenzene	苯乙烯 Styrene	Σ苯系物 ΣBTEX
停泊(n=28)	船员室(n=10)	2.42±0.78	10.20±4.43	42.38±32.56	35.29±22.93	41.56±28.52	0.31±0.22	132.16±86.78
	主机舱(n=3)	22.09±15.20	60.15±19.64	124.15±15.52	108.08±33.62	105.35±7.98	2.93±1.46	422.74±59.94
	辅机舱(n=3)	29.52±27.03	70.28±6.86	79.93±23.10	67.52±16.67	64.54±16.97	3.02±2.01	314.81±35.38
	驾驶台(n=2)	2.56±0.39	25.07±6.68	20.16±3.01	20.27±2.84	19.81±4.51	0.39±0.31	88.26±16.34

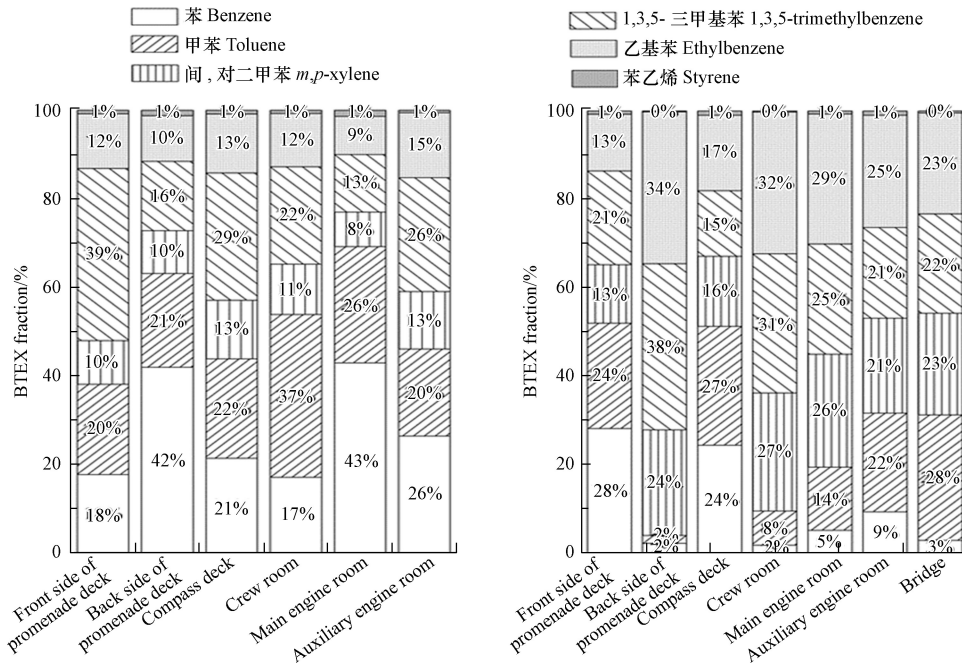


图 4 各监测点苯系物组分特征 (左: 航行期间; 右: 停泊期间)

Fig.4 Characteristics of BTEX components on ship (Left: navigation, right: berthing)

停泊期间: 各监测点位浓度水平 ( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 为主机舱 (422.74)>辅机舱 (314.81)>游步甲板后侧 (137.16)>船员室 (132.16)>驾驶台 (88.26)>罗经甲板 (11.38)>游步甲板前侧 (8.41). 游步甲板前侧和罗经甲板主要组分均为甲苯及苯, 占比之和大于 51%. 游步甲板后侧和船员室中主要组分为乙基苯、1,3,5-三甲苯和间,对二甲苯, 三者占比之和均>90%. 主机舱、辅机舱及驾驶台中主要组分为甲苯、间,对二甲苯、乙基苯和 1,3,5-三甲苯, 其占比之和>90%.

停泊期间各监测点位 (除驾驶台外) 苯系物总浓度水平 ( $1026.66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 为航行期间 ( $208.04 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) 的 5 倍. 其中, 停泊期间游步甲板后侧、罗经甲板、船员室、主机舱、辅机舱的浓度水平分别是航行期间的 5.24、1.16、3.90、5.91、7.70 倍. 在航行与停泊期间, 主机舱和辅机舱的浓度处于较高水平, 航行均大于  $40.88 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 停泊均大于  $314.81 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ , 而游步甲板前侧和罗经甲板处于较低水平, 均小于  $25.82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 在航行期间, 游步甲板后侧及船员室中苯和甲苯的占比之和高于 54%, 主机舱中苯和甲苯占比之和高于 69%, 辅机舱中苯和 1,3,5-三甲苯的占比之和高于 52%, 游步甲板前侧及罗经甲板的主要组分为 1,3,5-三甲苯和甲苯, 占比之和均大于 51%; 停泊期间, 游步甲板后侧及船员室中乙基苯和 1,3,5-三甲苯占比之和高于 63%; 主机舱及辅机舱中乙基苯占比均最高, 分别为 29% 及 25%, 游步甲板前侧及罗经甲板的主要组分为苯和甲苯, 占比之和均大于 51%.

在航行与停泊期间, 船员室、主机舱、辅机舱和驾驶台空气中苯、甲苯和二甲苯的平均浓度均低于室内空气质量的限值 (GB/T 18883-2002) (表 4); 苯和甲苯均低于舰船污染物的容许浓度 (表 5). 本研究中间, 对二甲苯、乙基苯的浓度均低于 Kim 等<sup>[5]</sup> 报道的新建游客船及新建货船主机舱的浓度; 间,对二甲苯分别比其低 1.91 倍, 89.89 倍; 乙基苯分别比其低 3.38 倍, 8.35 倍; 甲苯比货船高 1.13 倍, 比游客船低 1.33 倍. 苯, 甲苯, 间,对二甲苯, 乙基苯的浓度均低于张锦岚等<sup>[29]</sup> 报道的舱室通风 24 h 后

的浓度. 与其他工业和非工业环境室内空气中苯系物的指导值相比, 在停泊和航行期间, 船舶舱室内空气中苯系物的平均浓度均低于世界卫生组织 (WHO)、美国职业安全与健康标准 (OSHA)、美国政府和工业卫生委员会 (ACGIH) 和加州环境健康危害评估办公室 (OEHHA) 建议的限值.

表 4 职业和非职业室内环境空气苯系物指导值 ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )<sup>[40]</sup>

Table 4 Guideline values for BTEX species in occupational and non-occupational indoor air in  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

苯系物BTEX	CNIAQS <sup>a</sup>	WHO	OSHA	ACGIH	OEHHA
苯	0.11 [1 h] <sup>f</sup>	—	32	2	0.06
甲苯	0.20 [1 h]	0.26 [1 wk]	754	189	0.3
乙基苯	—	22 [1 a]	435	434	2
二甲苯	0.20 [1 h]	4.8 [24 h]	435	434	0.7

注: a: 中国室内空气质量标准(GB/T18883-2002); —: 未给出.

表 5 舰艇典型污染物容许浓度 ( $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ )<sup>[41]</sup>

Table 5 Permissible concentration of typical composition aboard ship cabin in  $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$

苯系物BTEX	水面舰船Surface vessel	常规潜艇Conventional submarine	核潜艇Nuclear submarine
苯	1.5	6	3
甲苯	8	40	10

## 2.2 暴露评估

本研究中, 船舶健康风险评估对象包括以船长、大副、二副、三副和水手等为代表的甲板部船员, 以轮机长、大管轮、二管轮、三管轮和电机员为代表的轮机部船员. 船员在船时间包括航行及停泊期间, 实习船的航行时间约为  $76 \text{ d}\cdot\text{a}^{-1}$ , 停泊时间约为  $189 \text{ d}\cdot\text{a}^{-1}$ <sup>[42]</sup>. 甲板部和轮机部船员值班时间见表 6. 甲板部船员: 职业环境苯系物暴露浓度范围为  $3.66\text{—}71.73 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 其中, 停泊期间船员室苯系物的暴露浓度最高, 为  $71.33 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 航行期间船员室苯系物的暴露浓度最低, 为  $3.66 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ . 轮机部船员: 职业环境苯系物暴露浓度范围为  $2.11\text{—}47.82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 其中, 停泊期间船员室苯系物的暴露浓度最高, 为  $47.82 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ; 航行期间辅机舱苯系物的暴露浓度最低, 为  $2.11 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$  (表 6).

表 6 船员苯系物暴露浓度和暴露时间

Table 6 Seafarers' exposure concentrations and exposure time of BTEX

职位 Position	工况 Working condition	位置 Location	暴露时间/( $\text{h}\cdot\text{d}^{-1}$ ) Exposure time	暴露浓度/( $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ ) Exposure concentration					$\Sigma$ 苯系物 $\Sigma$ BTEX
				苯 Benzene	甲苯 Toluene	间, 对二甲苯 M,p-xylene	乙基苯 Ethylbenzene	苯乙烯 Styrene	
甲板部 船员	航行	船员室	16	0.80	1.73	0.53	0.57	0.03	3.66
		驾驶台	8	0.18	1.74	1.41	1.40	0.03	4.75
	停泊	船员室	24	1.92	8.07	27.94	33.55	0.25	71.73
轮机部 船员	航行	船员室	16	0.80	1.73	0.53	0.57	0.03	3.66
		辅机舱	4	0.75	0.56	0.37	0.42	0.02	2.11
	主机舱	4	1.06	0.65	0.19	0.21	0.03	2.16	
	停泊	船员室	16	1.28	5.38	18.63	22.37	0.16	47.82
		辅机舱	4	3.90	9.27	8.91	10.55	0.40	33.03
		主机舱	4	2.91	7.94	14.26	16.38	0.39	41.88

## 2.3 健康风险评估

甲板部船员: 船舶职业环境中苯系物的 HI 范围为 0.02—0.38, 在船舶停泊期间船员室 HI 值最高 (0.38). 轮机部船员: 船舶职业环境中苯系物的 HI 范围为 0.03—0.26, 在船舶停泊期间主机舱 HI 值最高 (0.26). 轮机部船员职业环境中苯系物的 HI 值 (0.84) 高于甲板部船员 (0.43). 苯系物非致癌风险: 轮

机部船员>甲板部船员. 监测期间船舶职业环境中各苯系物的 HQ 值均低于阈值 1.0. 因此, 船舶职业环境中的苯系物对甲板部船员和轮机部船员不存在显著的非致癌风险, 见表 7. 甲板部船员: 航行期间驾驶台乙基苯的致癌风险值为  $1.5 \times 10^{-6}$ ; 船员室苯的致癌风险值为  $2.06 \times 10^{-6}$ , 停泊期间船员室苯及乙基苯分别为  $6.42 \times 10^{-6}$  和  $3.6 \times 10^{-5}$ , 均高于 US EPA 推荐的限制标准 ( $1.0 \times 10^{-6}$ ). 轮机部船员: 航行期间船员室、辅机舱及主机舱苯的致癌风险值分别为  $2.06 \times 10^{-6}$ 、 $1.92 \times 10^{-6}$  和  $2.74 \times 10^{-6}$ ; 停泊期间主机舱苯及乙基苯分别为  $7.49 \times 10^{-6}$  和  $1.76 \times 10^{-5}$ ; 辅机舱苯及乙基苯分别为  $1 \times 10^{-5}$  和  $1.13 \times 10^{-5}$ ; 船员室苯及乙基苯分别为  $3.29 \times 10^{-6}$  和  $2.40 \times 10^{-5}$ , 均高于 US EPA 推荐的限制标准. 以上分析表明, 甲板部船员与轮机部船员职业环境中的苯和乙基苯均存在潜在的致癌风险, 致癌风险值见表 8.

表 7 船员职业环境苯系物非致癌风险危险商值 (HQ)

Table 7 Non-cancer risk of hazard quotient (HQ) of BTEX in seafarer occupational environment

职位 Position	工况 Working condition	位置 Location	苯 Benzene	甲苯 Toluene	间, 对二甲苯 M,p-xylene	乙基苯 Ethylbenzene	苯乙烯 Styrene	HI
甲板部船员	航行	驾驶台	0.01	$3.48 \times 10^{-4}$	0.01	$1.40 \times 10^{-3}$	$2.72 \times 10^{-5}$	0.02
	航行	船员室	0.03	$3.46 \times 10^{-4}$	0.01	$5.65 \times 10^{-4}$	$3.28 \times 10^{-5}$	0.03
	停泊	船员室	0.06	$1.61 \times 10^{-3}$	0.28	0.03	$2.47 \times 10^{-4}$	0.38
		总和	0.10	$2.30 \times 10^{-3}$	0.30	0.04	$3.07 \times 10^{-4}$	0.43
轮机部船员	航行	船员室	0.03	$3.46 \times 10^{-4}$	0.01	$5.65 \times 10^{-4}$	$3.28 \times 10^{-5}$	0.03
	航行	辅机舱	0.02	$1.12 \times 10^{-4}$	$3.68 \times 10^{-3}$	$4.17 \times 10^{-4}$	$1.54 \times 10^{-5}$	0.03
	航行	主机舱	0.04	$1.30 \times 10^{-4}$	$1.93 \times 10^{-3}$	$2.12 \times 10^{-4}$	$3.41 \times 10^{-5}$	0.04
	停泊	船员室	0.04	$1.08 \times 10^{-3}$	0.19	0.02	$1.65 \times 10^{-4}$	0.25
	停泊	辅机舱	0.13	$1.85 \times 10^{-3}$	0.09	0.01	$3.98 \times 10^{-4}$	0.23
	停泊	主机舱	0.10	$1.59 \times 10^{-3}$	0.14	0.02	$3.87 \times 10^{-4}$	0.26
		总和	0.36	0.01	0.43	0.05	$1.03 \times 10^{-3}$	0.84

注: 由于航行期间驾驶台样本数据缺失, 苯系物危险商值和风险值评估浓度数据采用停泊期间数据.

Note: Due to the lack of bridge sample data during the navigation, the risk quotient value and risk value assessment concentration data of benzene series were adopted during the berthing period.

表 8 船员职业环境苯系物致癌风险值

Table 8 Cancer risk values of BTEX in seafarer occupational environment

职位 Position	工况 Working condition	监测点 Monitoring sites	苯 Benzene	乙基苯 Ethylbenzene
甲板部船员	航行	驾驶台	$4.57 \times 10^{-7}$	<b><math>1.50 \times 10^{-6}</math></b>
	航行	船员室	<b><math>2.06 \times 10^{-6}</math></b>	$6.06 \times 10^{-7}$
	停泊	船员室	<b><math>6.42 \times 10^{-6}</math></b>	<b><math>3.60 \times 10^{-5}</math></b>
轮机部船员	航行	船员室	<b><math>2.06 \times 10^{-6}</math></b>	$6.06 \times 10^{-7}$
	航行	辅机舱	<b><math>1.92 \times 10^{-6}</math></b>	$4.47 \times 10^{-7}$
	航行	主机舱	<b><math>2.74 \times 10^{-6}</math></b>	$2.28 \times 10^{-7}$
	停泊	船员室	<b><math>3.29 \times 10^{-6}</math></b>	<b><math>2.40 \times 10^{-5}</math></b>
	停泊	辅机舱	<b><math>1.00 \times 10^{-5}</math></b>	<b><math>1.13 \times 10^{-5}</math></b>
	停泊	主机舱	<b><math>7.49 \times 10^{-6}</math></b>	<b><math>1.76 \times 10^{-5}</math></b>

注: 加粗体表示超过限值( $1.0 \times 10^{-6}$ ). Note: Bold indicates exceeding the guideline ( $1.0 \times 10^{-6}$ )

### 3 结论(Conclusion)

航行期间, 主机舱的苯系物平均浓度水平最高, 主要组分为苯和甲苯, 二者占比之和为 69%. 停泊期间, 主机舱苯系物平均浓度水平最高, 主要组分为乙基苯 (29%). 停泊期间各监测点位 (除驾驶台



外) 苯系物总浓度水平为航行期间的 5 倍。船员职业环境中相应苯系物的平均浓度均低于室内空气质量标准限值、舰船污染物的容许浓度、国际组织机构所推荐的工业和非工业环境室内空气中苯系物的指导值, 目前还没有关于船舶职业环境空气质量的国际标准。船员职业环境中的苯、甲苯、间, 对二甲苯、乙基苯和苯乙烯对甲板部和轮机部船员不存在显著的非致癌风险, 而甲板部船员与轮机部船员职业环境中的苯和乙基苯均存在潜在的致癌风险。

本研究中, 由于航行期间驾驶台浓度数据缺失, 在健康风险评估时采用停泊期间数据, 因此甲板部船员职业环境中危险商值和风险值可能会被高估。与实习船相比, 商船实际航行时间远高于实习船, 而停泊时间远低于实习船, 因此商船船员职业环境中危险商值和风险值会远低于实习船。此外, 随着限硫令 (0.5%) 的实施, 新型船用燃料油的使用将会改变船舶舱室空气苯系物的浓度水平和组分特征, 因此, 对船员职业健康风险的影响有待进一步研究。

### 参考文献 (References)

- [ 1 ] CHAN M Y. Commuters' exposure to carbon monoxide and carbon dioxide in air-conditioned buses in Hong Kong [J]. *Indoor and Built Environment*, 2005, 14(5): 397-403.
- [ 2 ] CHIEN Y C. Variations in amounts and potential sources of volatile organic chemicals in new cars [J]. *Science of the Total Environment*, 2007, 382(2-3): 228-239.
- [ 3 ] KWON S B, CHO Y, PARK D, et al. Study on the indoor air quality of seoul metropolitan subway during the rush hour [J]. *Indoor and Built Environment*, 2008, 17(4): 361-369.
- [ 4 ] LEE S C, POON C S, LI X D, et al. Indoor air quality investigation on commercial aircraft [J]. *Indoor Air*, 1999, 9(3): 180-187.
- [ 5 ] KIM S S, LEE Y G. Field measurements of indoor air pollutant concentrations on two new ships [J]. *Building and Environment*, 2010, 45(10): 2141-2147.
- [ 6 ] BLOOR M, THOMAS M, LANE T. Health risks in the global shipping industry: an overview [J]. *Health, Risk & Society*, 2000, 2(3): 329-340.
- [ 7 ] MANUPUTTY M, FANANI Z, ANDARINI S, et al. PLS model for the influence of work environment and behavior on the health and performance of ship crews [C]. October 23-31, 2019. <https://www.researchgate.net/publication/339887741>.
- [ 8 ] 方晶晶, 何艳兰, 许林军, 等. 舰艇舱室封闭环境中挥发性化合物分析 [J]. *舰船科学技术*, 2013, 35(6): 90-95.  
FANG J J, HE Y L, XU L J, et al. Analysis of volatile compounds in the closed ship cabins [J]. *Ship Science and Technology*, 2013, 35(6): 90-95 (in Chinese).
- [ 9 ] WEBSTER A, REYNOLDS G. Indoor air quality on passenger ships [M]. *Air Quality in Airplane Cabins and Similar Enclosed Spaces*. Springer, 2005: 335-349.
- [ 10 ] HAZRATI S, ROSTAMI R, FARJAMINEZHAD M, et al. Preliminary assessment of BTEX concentrations in indoor air of residential buildings and atmospheric ambient air in Ardabil, Iran [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 132: 91-97.
- [ 11 ] KITWATTANAVONG M, PRUEKSASIT T, MORKNOY D, et al. Health risk assessment of petrol station workers in the inner city of Bangkok, Thailand, to the exposure to BTEX and carbonyl compounds by inhalation [J]. *Human and Ecological Risk Assessment: An International Journal*, 2013, 19(6): 1424-1439.
- [ 12 ] 赵若杰, 史健武, 韩斌, 等. 中国北方典型城市空气中苯系物的污染特征 [J]. *环境化学*, 2012, 31(6): 777-782.  
ZHAO R J, SHI J W, HAN B, et al. Pollution characteristics of benzene series in the air of typical cities in northern China [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(6): 777-782 (in Chinese).
- [ 13 ] STOJIC A, MALETIC D, STANISIC STOJIC S, et al. Forecasting of VOC emissions from traffic and industry using classification and regression multivariate methods [J]. *Science of the Total Environment*, 2015, 521-522: 19-26.
- [ 14 ] PARRA M A, GONZALEZ L, ELUSTONDO D, et al. Spatial and temporal trends of volatile organic compounds (VOC) in a rural area of northern Spain [J]. *Science of the Total Environment*, 2006, 370(1): 157-167.
- [ 15 ] ZHANG J G, WANG Y S, WU F K, et al. Nonmethane hydrocarbon measurements at a suburban site in Changsha City, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 408(2): 312-317.
- [ 16 ] 王宇亮, 张玉洁, 刘俊峰, 等. 2009年北京市苯系物污染水平和变化特征 [J]. *环境化学*, 2011, 30(2): 412-417.  
WANG Y L, ZHANG Y J, LIU J F, et al. The pollution level and change characteristics of benzene series in Beijing in 2009 [J]. *Environmental Chemistry*, 2011, 30(2): 412-417 (in Chinese).
- [ 17 ] BAGHANI A N, ROSTAMI R, ARFAEINIA H, et al. BTEX in indoor air of beauty salons: Risk assessment, levels and factors influencing their concentrations [J]. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 2018, 159: 102-108.
- [ 18 ] BAKER E L, SMITH T J, LANDRIGAN P J. The neurotoxicity of industrial solvents: a review of the literature [J]. *American Journal of Industrial Medicine*, 1985, 8(3): 207-217.

- [19] FISHBEIN L. An overview of environmental and toxicological aspects of aromatic hydrocarbons IV. Ethylbenzene [J]. *Science of the Total Environment*, 1985, 44(3): 269-287.
- [20] SWAEN G M H, SCHEFFERS T, COCK J D, et al. Leukemia risk in caprolactam workers exposed to benzene [J]. *Annals of Epidemiology*, 2005, 15(1): 21-28.
- [21] AHRENS L, HARNER T, SHOEIB M. Temporal variations of cyclic and linear volatile methylsiloxanes in the atmosphere using passive samplers and high-volume air samplers [J]. *Environmental science & technology*, 2014, 48(16): 9374-9381.
- [22] RAUERT C, SHOIEB M, SCHUSTER J K, et al. Atmospheric concentrations and trends of poly-and perfluoroalkyl substances (PFAS) and volatile methyl siloxanes (VMS) over 7 years of sampling in the Global Atmospheric Passive Sampling (GAPS) network [J]. *Environmental Pollution*, 2018, 238: 94-102.
- [23] TRAN T M, LE H T, VU N D, et al. Cyclic and linear siloxanes in indoor air from several northern cities in Vietnam: levels, spatial distribution and human exposure [J]. *Chemosphere*, 2017, 184: 1117-1124.
- [24] KROGSETH I S, KIERKEGAARD A, MCLACHLAN M S, et al. Occurrence and seasonality of cyclic volatile methyl siloxanes in Arctic air [J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(1): 502-509.
- [25] ROCHE A, THEVENET R, JACOB V, et al. Performance of a thermally desorbable type-tube diffusive sampler for very low air concentrations monitoring [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(12): 1905-1912.
- [26] WALGRAEVE C, DEMEESTERE K, DEWULF J, et al. Diffusive sampling of 25 volatile organic compounds in indoor air: Uptake rate determination and application in flemish homes for the elderly [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(32): 5828-5836.
- [27] LI Q B, WANG X F, WANG X Y, et al. Tube-type passive sampling of cyclic volatile methyl siloxanes (cVMSs) and benzene series simultaneously in indoor air: uptake rate determination and field application [J]. *Environmental Science: Processes & Impacts*, 2020, 22(4): 973-980.
- [28] WALGRAEVE C, DEMEESTERE K, DEWULF J, et al. Uptake rate behavior of tube-type passive samplers for volatile organic compounds under controlled atmospheric conditions [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(32): 5872-5879.
- [29] 张锦岚, 余涛, 姜国宝, 等. 舰船舱室挥发性有机化合物的释放速率研究 [J]. *中国舰船研究*, 2018, 13(1): 93-98.  
ZHANG J L, YU T, JIANG G B, et al. Research on release rate of volatile organic compounds in typical vessel cabin [J]. *Chinese Journal of Ship Research*, 2018, 13(1): 93-98(in Chinese).
- [30] 栾晓新. 室内外空气cVMS和BTEX被动监测方法研究与应用[D]. 大连: 大连海事大学, 2017.  
LUAN X X. Research and application of a passive sampling method for cVMS and BTEX in the indoor and outdoor air[D]. Dalian, China: Dalian Maritime University, 2017(in Chinese).
- [31] BEGEROW J, JERMANN E, KELES T, et al. Performance of two different types of passive samplers for the GC/ECD-FID determination of environmental VOC levels in air [J]. *Fresenius Journal of Analytical Chemistry*, 1999, 363(4): 399-403.
- [32] U. S. Environmental Protection Agency. Risk Assessment Guidance for Superfund (RAGS): Part F [EB/OL]. [2019-08-25]. [https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/partf\\_200901\\_final.pdf](https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-09/documents/partf_200901_final.pdf).
- [33] Integrated risk information system[EB/OL]. [2021-03-05]. <https://www.epa.gov/iris>.
- [34] World Health Organization. Guidelines for air quality[R]. World Health Organization, 2000.
- [35] Office of Environmental Health Hazard Assessment[EB/OL]. [2019-06-19]. <http://oehha.ca.gov/risk/ChemicalDB/index.asp>.
- [36] SHABBAJ I I, ALGHAMDI M A, SHAMY M, et al. Risk assessment and implication of human exposure to road dust heavy metals in Jeddah, Saudi Arabia [J]. *International Journal Of Environmental Research And Public Health*, 2018, 15(1): 36.
- [37] MEANS B. Risk-assessment guidance for superfund. Volume 1. Human health evaluation manual. Part A. Interim report (Final)[R]. Environmental Protection Agency, Washington, DC (USA). Office of Solid Waste and Emergency Response, 1989.
- [38] International Programme on chemical safety. Environmental Health criteria 214: Human Exposure Assessment. World Health Organization, Geneva[EB/OL]. [2019-06-19]. <http://www.inchem.org/documents/ehc/ehc/ehc214.html>.
- [39] MILLER G, FORTNEY P, LANTOS T, et al. Exposure to hazardous air pollutants in the San Francisco Bay area. A [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 19: 425-432.
- [40] COLMAN LERNER J E, SANCHEZ E Y, SAMBETH J E, et al. Characterization and health risk assessment of VOCs in occupational environments in Buenos Aires, Argentina [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 55: 440-447.
- [41] 徐德辉, 余涛, 陈亮, 等. 舰船用非金属材料污染散发特性及检测评价研究进展 [J]. *中国舰船研究*, 2015, 10(3): 113-120.  
XU D H, YU T, CHEN L, et al. Advances on the evaluation methods of ship nonmetallic material emission property and measurement [J]. *Chinese Journal of Ship Research*, 2015, 10(3): 113-120(in Chinese).
- [42] 邢辉. 船舶废气排放量量化问题研究[D]. 大连: 大连海事大学, 2017.  
XING H. Study on quantification of exhaust emissions fromships[D]. Dalian, China: Dalian Maritime University, 2017(in Chinese).